УДК 66.047.545:614.833.001.25

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НАГРЕВА ИСТОЧНИКА ЗАЖИГАНИЯ НА ВЕЛИЧИНУ НИЖНЕГО КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ПРЕДЕЛА РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ В АЭРОВЗВЕСЯХ

А.И. Сечин, В.Я. Яшин

Томский политехнический университет
E-mail: des@eed.tpu.edu.ru

Представлены результаты исследования влияния температуры нагрева инициирующего источника зажигания на нижний концентрационный предел распространения пламени (НКПР) в аэровзвесях. Экспериментально показано, что существует определенная температура нагрева инициирующего источника зажигания, при которой наблюдается НКПР. Установлено, что для каждой температуры нагрева инициирующего источника зажигания существует оптимальный размер частиц, для которого реализуется минимальное значение НКПР.

Введение

Достоверная оценка критических условий воспламенения аэровзвесей (при нормальных условиях – величина нижнего концентрационного предела распространения пламени (НКПР)) во многом определяет мероприятия по взрывозащите технологического оборудования в производствах, перерабатывающих порошкообразные вещества. Эта оценка, в свою очередь, обусловливается методикой его измерения, формой и размерами взрывного сосуда, способом распыления навески испытуемого вещества и параметрами источника зажигания [1, 2]. В работах [3–7] было показано, что среди перечисленных факторов, влияющих на величину НКПР, важное место имеют характеристики источника зажигания. Эксперимент показал, что в методиках (ГОСТ 12.1.044-89) определения величины НКПР принятая за стандарт температура нагрева электрической спирали источника зажигания 1050 °С не является строго обоснованной величиной [8]. Для каждого конкретного случая необходимо определять температуру нагрева электрической спирали экспериментально. Данный вывод был сделан, исходя из результатов определения величины НКПР калиевой соли феноксиметилпенициллина, что способствовало внесению корректив в общепринятые представления о температуре источника зажигания [8].

В настоящее время известно, что величина нижнего концентрационного предела распространения пламени в аэровзвеси является функцией следующих параметров:

$$\text{НКПР} = f(T, M, r, W, \mu),$$

где: T – температура нагрева инициирующего источника зажигания; M – объем реакционной камеры; r – размер частиц аэровзвеси; W – скорость частиц при распылении испытуемой навески; μ – равномерность концентрации частиц в облаке аэровзвеси.

Цель данной работы – исследование влияния температуры нагрева источника зажигания (спирали) на критические условия воспламенения аэровзвесей: на величину НКПР для веществ различной дисперсности и их концентрацию.

Методика проведения исследований

Величины нижнего концентрационного предела воспламенения аэровзвесей определяли в стеклянном цилиндре диаметром 105 мм и высотой 400 мм. Источником зажигания аэровзвеси служила нагретая электрическая спираль, установленная на высоте 120 мм от дна взрывного цилиндра. В отличие от стандартной установки экспериментальная установка не имела отражателя тяжелых частиц и соединительного патрубка от форсунки к распылительному конусу. Форсунка устанавливалась непосредственно на вершине конуса. Габариты распылительного конуса [9]: высота 200 мм, нижний диаметр 105 мм, верхний – 8 мм. Конструкция установки позволяет распылять испытуемую навеску сжатым воздухом избыточным давлением 0,3...0,75 МПа в зависимости от плотности испытуемого вещества [10]. Температура нагрева электрической спирали регулировалась величиной электрического тока.

Характеристики объектов исследования

Объектом исследований был выбран ряд химических веществ наиболее часто используемых при синтезе лекарственных препаратов [11]. Ниже представлены характеристики их пожаровзрывоопасности.

Бензойная кислота; температура вспышки 143 °С; температура воспламенения 151 °С; температура самовоспламенения 514 °С; нижний предел воспламенения аэровзвеси 27,5 г/м^3.

Сахароза; температура вспышки 240 °С; температура воспламенения 270 °С; температура самовоспламенения 525 °С; нижний предел воспламенения аэровзвеси 92,5 г/м^3.

Глюкоза (декстроза); температура воспламенения 234 °С; температура самовоспламенения 390 °С; нижний предел воспламенения аэровзвеси 55 г/м^3.

Новокаин (прокаин); температура вспышки 215 °С; температура воспламенения 251 °С; температура самовоспламенения 373 °С; нижний предел воспламенения аэровзвеси 47,5 г/м^3.

Анализ пожаро- и взрывоопасных характеристик позволяет сделать вывод, что согласно действующе-

му стандарту, все представленные вещества являются взрывоопасными, за исключением сахарозы.

Результаты экспериментов

Результаты экспериментальных исследований приведены в табл. 1 и на рис. 1–3. Проведем краткий анализ представленных экспериментальных данных.

Как всякая физическая величина, НКПР имеет установленное экспериментальное значение. Установленные значения НКПР отражены в указанном выше ГОСТе. В результате экспериментального измерения НКПР может быть проведено уточнение его значения.

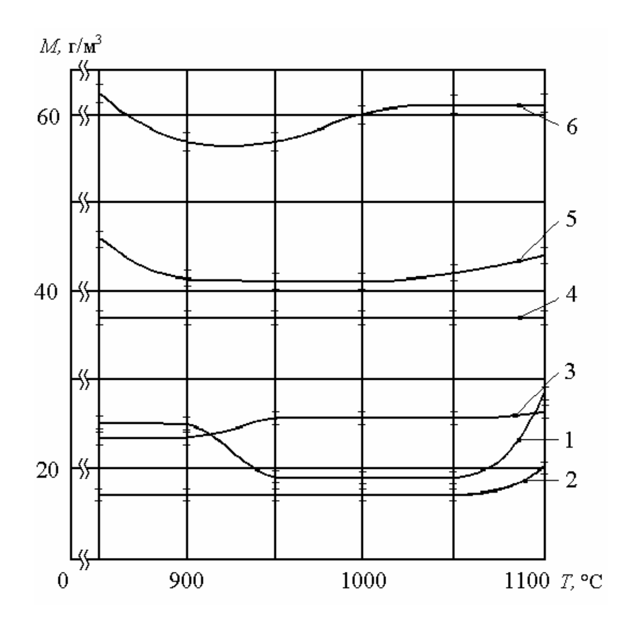


Рис. 1. *Зависимость величины НКПР аэровзвеси бензойной кислоты от температуры инициирующего источника зажигания для частиц различных фракций, мкм: 1) 0...63; 2) 63...100; 3) 100...160; 4) 160...200; 5) 200...250; 6) 250...300*

Следовательно, экспериментально установленная величина НКПР аэровзвеси является относительной величиной в зависимости от условий определения. Так, например, бензойная кислота для фракции 160...200 мкм (рис. 1) имеет постоянное значение НКПР, которое не зависит от температуры источника зажигания в исследуемом интервале температур. В то же время для других фракций видна четкая зависимость НКПР от температуры источника зажигания. Другими словами, для фракции 160...200 мкм температура нагрева источника зажигания не имеет существенного значения. Поэтому, если иметь экспериментальные данные величины НКПР бензойной кислоты только для фракции 160...200 мкм (без систематического и полного исследования), то можно сделать ошибочный вывод, в частности, о том, что НКПР является функцией, нечувствительной к изменению температуры источника зажигания, и в целом, о том, что величина НКПР не зависит от условий его определения.

Таблица 1. *Нижний концентрационный предел распространения пламени в аэровзвесях исследуемых веществ, определенный по ГОСТ и по разработанному методу*

Наименование вещества	НКПР, г/м³	
	ГОСТ 12.1.044-89	Разработанный метод
Бензойная кислота	27,5	20,2
Сахароза	52,0	48,0
D-глюкоза	55,0	45,0
Новокаин	47,5	40,0

Анализ экспериментальных результатов по новокаину (рис. 2) показывает, что зависимость величины НКПР от размеров частиц при разных температурах разогрева электрической спирали подчиняется общей закономерности, т.е. значение НКПР снижается с уменьшением размера частиц.

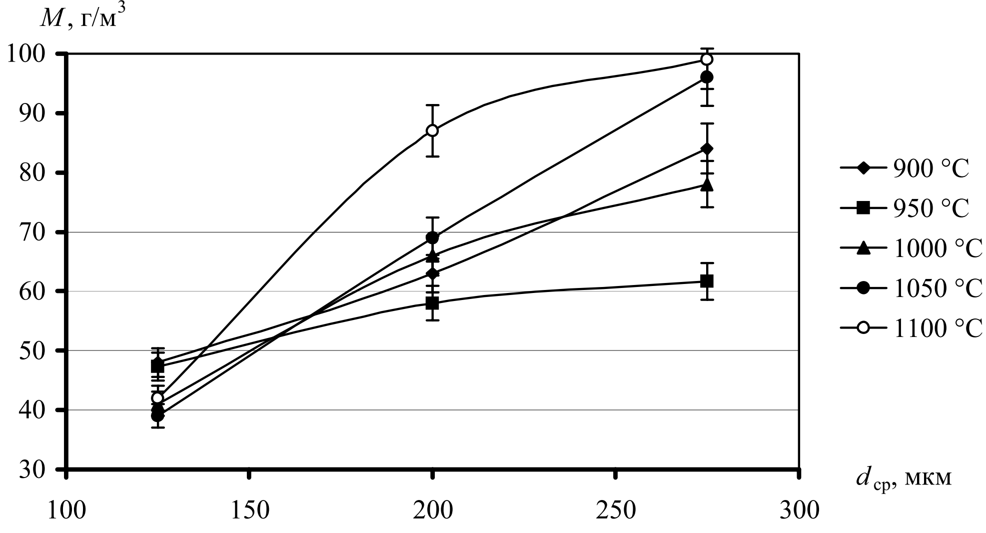


Рис. 2. *Зависимость величины НКПР аэровзвеси новокаина от среднего диаметра частиц при различной температуре инициирующего источника зажигания*

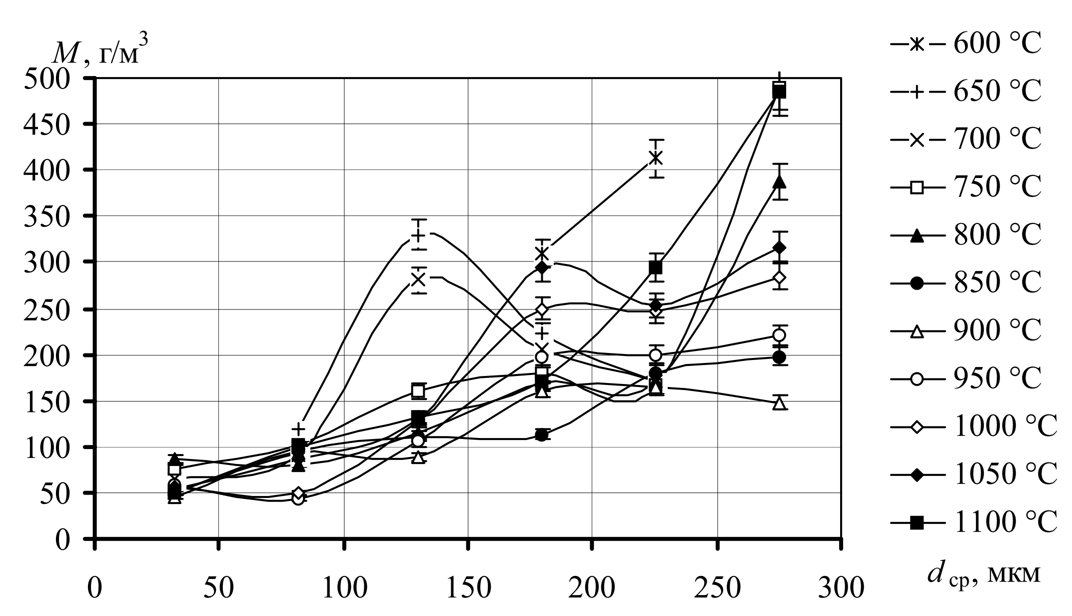


Рис. 3. *Зависимость величины НКПР аэровзвеси D-глюкозы от среднего диаметра частиц при различной температуре инициирующего источника зажигания*

Но характер снижения НКПР от диаметра частиц разный. Для температуры разогрева электрической спирали 1050 °С снижение происходит по линейной зависимости, для температуры инициирующего источника зажигания 950 °С, 1000 °С и 1100 °С – по выпуклой кривой, и для температуры 900 °С – по вогнутой кривой. Экспериментальные значения величины НКПР в зависимости от условий, представленные на рис. 2, подтверждают положение Н.Н. Семенова [12] о том, что скорости химического процесса в каждый данный момент времени не определяются целиком мгновенным значением параметров (например, концентрацией), а зависят также от изменяющихся параметров процессов, предшествующих воспламенению. При определении величины НКПР в рассматриваемом случае установлено, что на его величину оказывает влияние тепловая подготовка частиц дисперсного материала во время их пролета до источника зажигания с момента попадания частицы в камеру. В этом тепловом прогреве частиц и заключается стадия процесса подготовки условий предельного воспламенения аэровзвеси.

Проведенные исследования предельных условий горения аэровзвеси D-глюкозы показывают (рис. 3), что по классификации пожаровзрывоопасности это вещество с пределом воспламенения 45 г/м^3 относится к взрывоопасным. В то же время при определении предельных условий горения по методике, утвержденной Государственным стандартом, величина нижнего предела воспламенения выше и составляет 55 г/м^3.

Из представленных экспериментальных данных (рис. 1–3) следует, что в физико химической картине процессов, протекающих в зоне реакции, наблюдаются необычные кинетические зависимости, характеризующие влияние температуры инициирующего источника зажигания на развитие химических реакций в зоне горения. В тоже время полученные кинетические зависимости наглядно характеризуют изменение чувствительности аэровзвеси для определенных фракционных составов.

Обсуждение результатов экспериментов

В работе [3] было установлено, что основным фактором теплообмена при горении аэровзвеси является излучение. Это и было взято за основу расчета предварительного разогрева летящих по баллистической траектории частиц до момента соприкосновения их с источником зажигания. При этом предполагалось, что лучистый поток, падающий на поверхность частицы, полностью поглощается, и что газовая фаза прозрачна для излучения. Данное предположение было сделано, исходя из работы [13].

Доктор технических наук Г.С. Шимонаев, опираясь на результаты, полученные методом ИК-лазерной фотохимии, внес существенные изменения в традиционную оценку оптической прозрачности горючей смеси и определил роль излучения пламени в процессе горения. Поглощение излучения и электронные переходы в молекулах кислорода, водорода, насыщенных углеводородов наблюдаются при действии УФ-излучения с длиной волны меньше 200 нм. В то же время основная часть энергии, которую излучает пламя, приходится на инфракрасную область: видимое и ультрафиолетовое излучение составляет менее 1 % в его энергетическом балансе. Все это давало основание полагать, что горючая смесь прозрачна для излучения пламени [1, 14].

Вероятность фотофрагментации молекул резко возрастает при воздействии излучения широкого частотного диапазона: при возбуждении резонансной частотой молекула приобретает способность

поглощать энергию нерезонансного излучения. Причем при возбуждении монохроматическим излучением энергетический барьер в десятки раз выше, чем при возбуждении излучением с широким диапазоном частот. Г.С. Шимонаев считает очевидным, что фрагментация молекул горючей смеси в предпламенной зоне – следствие многофотонного поглощения ими излучения пламени. Многофотонное поглощение удалось обнаружить не только в инфракрасной области спектра, но как и в видимой, так и в ультрафиолетовой.

В случае использования электрической спирали в качестве источника зажигания представляющая интерес область спектра излучения начинается с длинноволновой границы ультрафиолетового диапазона спектра и включает видимый свет и инфракрасную область спектра [1].

Естественно, процесс фрагментации молекул протекает во времени в зависимости от строения молекул, размера, от наличия определенных функциональных групп. Понятно, что многоатомные органические соединения предварительно нужно разложить на мелкие фрагменты, что требует затрат энергии и времени, и чем крупнее частица, тем более продолжительнее процесс ее фрагментации. Этим можно объяснить возрастание величины НКПР с ростом молекулярной массы вещества. По всей вероятности, увеличение длительности процесса прогрева связано с периодом индукции химической реакции, в течение которого система существенно меняется, а концентрации веществ остаются постоянными.

Для воспламенения аэровзвеси, как и для любого химического процесса, любой химической реакции, период индукции может играть самую существенную роль. При определении критических условий воспламенения аэровзвесей важно также соотношение времен стадий (времени пролета частицы от момента появления частицы в объеме взрывного цилиндра, времени прогрева частицы и периода индукции реакции термической деструкции или воспламенения частицы). Важность соотношения времени прогрева частицы и времени пролета частицы, внутри которой возможно протекание экзотермического процесса, была показана в работе [3]. В данном случае экзотермический процесс значительно сокращает период индукции воспламенения частиц аэровзвеси. В работе [3] было показано, что задолго до воспламенения аэровзвеси в ней протекают интенсивные физические и химические превращения, приводящие к распаду исходной частицы (молекулы) на части.

В соответствии с ГОСТ 12.1.044-89, нижний и верхний концентрационные пределы распространения пламени (воспламенения) это минимальное или, соответственно, максимальное содержание горючего в смеси "горючее вещество-окислительная среда", при котором возможно распространение пламени по смеси на любое расстояние от источника зажигания. Внешне простой процесс воспламенения аэровзвесей в действительности весьма сложен: он представляет собой целый комплекс взаимосвязанных стадий. При достижении НКПР распространение пламени начинается только тогда, когда организована поверхность равных температур, перемещающаяся по среде, которая соответствует началу превращения вещества.

В зависимости от условий определения, наличие оптимального для зажигания размера частиц следует из экспериментальных результатов по НКПР D-глюкозы (рис. 3) [15]. Наличие оптимального размера частиц аэровзвеси наиболее характерно для НКПР бензойной кислоты (рис. 1). Из графика видно, что в исследуемом интервале температур разогрева источника зажигания аэровзвеси оптимальные значения НКПР реализуются для фракции 63...100 мкм, а для фракции 0...63 мкм значение НКПР выше. При этом, для всех исследуемых фракций, кроме фракции 160...200 мкм, значения НКПР с уменьшением температуры разогрева электрической спирали сначала уменьшаются, а затем возрастают.

Во всех случаях (когда НКПР выше минимального значения) взрывной цилиндр работает в режиме избыточной концентрации частиц. Рост значения НКПР с увеличением температуры разогрева спирали можно объяснить защитой подлетающих частиц от излучения источника зажигания, что достигается увеличением концентрации частиц сверх НКПР: что снижает предпламенную подготовку последующих частиц. В случае уменьшения температуры разогрева электрической спирали необходим избыток частиц сверх НКПР, чтобы в области спирали воспламенилось большее количество частиц, так как при каждом акте любой реакции выделяется хотя и значительная энергия, но не беспредельная по величине. Чтобы реакция за счет теплоты окисления сама создала условия для своего поддержания необходимо определенное количество загоревшихся частиц, при котором тепловыделение от реакции окисления горючего вещества превышало теплопотери тепла в окружающую среду. Пределом возрастания НКПР, скорее всего, является стехиометрическая смесь горючего и окислителя, пределом снижения температуры (энергии) инициирующего источника зажигания - минимальная энергия зажигания аэровзвеси вещества. Возрастание концентрации частиц с увеличением температуры инициирующего источника зажигания возможно до верхнего предела воспламенения аэровзвеси.

Итак, температура разогрева инициирующего источника зажигания является определяющим фактором тепловых процессов, реализуемых в экспериментальных установках определения НКПР. Наблюдаемое снижение НКПР с уменьшением температуры разогрева спирали очень важно при определении категории пожаровзрывоопасности производств и разработке технологических мероприятий.

Результаты проведенного анализа позволяют сделать следующий вывод: экспериментально показано, что воспламенение облака аэровзвеси во времени и пространстве зависит от температуры нагрева инициирующего источника зажигания и скорости полета частиц в реакционной камере. Установлено, что для каждой температуры нагрева спирали существует оптимальный размер частиц, для которого реализуется минимальный по значению НКПР. Эти результаты подтверждают взаимосвязь размера частиц и температуры плавления вещества в условиях НКПР [15, 16], а так же известный факт существования оптимального размера частиц в предельных условиях воспламенения аэровзвесей [17].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пожаро- и взрывоопасность веществ химико-фармацевтической промышленности / Сост. Н.И. Шустров, В.В. Бачкова, Л.В. Качарова; ЦВНТИМП, обзорная информ. Сер. "Химико-фармацевтическая промышленность". – Вып. 4. – М., 1978. – 64 с.
2. Mackensie E.D. On Stage – For System Safety // AcSS Journ. – 1968. – Oct. – P. 16–18.
3. Бесчастнов М.В. Взрывобезопасность и противоаварийная защита химико-технологических процессов. – М.: Химия, 1983. – 427 с.
4. Сечин А.И., Бабенко С.А., Сечин А.А. Лабораторная установка для моделирования природоохранных технологий // Проблемы геологии и освоение недр: Труды 3-го Междунар. научн. симп. студентов, аспирантов и молодых ученых им. акад. М.А. Усова. – Томск: Изд-во НТЛ, 1999. – С. 373–374.
5. Сечин А.И., Сечин А.А., Федосова В.Д. Установка для исследования опасности пылевоздушных смесей ультрадисперсных материалов // Энергетика: экология, надежность, безопасность: Матер. 5-й Всеросс. научно-техн. конф. – Томск: Изд-во ТПУ, 1999. – С. 235.
6. Сечин А.И., Бабенко С.А., Сечин А.А. Изучение пожаровзрывоопасности аэровзвеси в условиях пониженного давления // Проблемы геологии и освоение недр: Труды 4-го Междунар. научн. симп. студентов, аспирантов и молодых ученых им. акад. М.А. Усова. – Томск: Изд-во НТЛ, 2000. – С. 526–527.
7. Сечин А.И., Сечин А.А. Экспериментальная установка для исследования горения пылевоздушных смесей при пониженных давлениях // Энергетика: экология, надежность, безопасность: Матер. 7-й Всеросс. научно-техн. конф. – Томск: Изд-во ТПУ, 2001. – Т. 1. – С. 214–219.
8. Яшин В.Я., Цветков М.Н., Корольченко А.Я. и др. Аномальное поведение калиевой соли феноксиметилпенициллина при определении нижнего концентрационного предела воспламенения аэровзвеси // Химико-фармацевтический журнал. – 1978. – № 5. – С. 131–137.
9. Полезная модель 23992 РФ. Конусный распылитель дисперсных веществ / А.И. Сечин, В.Я. Яшин, А.А. Сечин, А.А. Поляков. Опубл. 14.02.02.
10. Чернышев А.К., Стрижевский И.И. // Журн. Всес. хим. общества им. Д.И. Менделеева. – 1985. – Т. 30. – № 1. – С. 74–81.
11. Баратов А.Н., Корольченко А.Я. Пожаро- взрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник. – М.: Химия, 1990. – Т. 1, 2. – 880 с.
12. Семенов Н.Н. Тепловая теория горения и взрывов // Теория горения и взрыва. – М.: Наука, 1981. – С. 33–140.
13. Mc. Gary Rogen A. Chemical Incident Impact Disused in Terms of People, Community Cost // Fire Eng. – 1981. – V. 134. – № 4. – P. 54.
14. Майофис Л.С. Химия и технология химико-фармацевтических препаратов. – Л.: Медицина, Ленингр. отд-ние, 1964. – 716 с.
15. Сечин А.И. Безопасность систем перерабатывающих пылеобразующие материалы / Под ред. д.ф.-м.н. Н.И. Федосова. – Томск: Изд-во НТЛ, 2003. – 143 с.: ил.
16. Кольцов К.С., Попов Б.Г. Самовозгорание твердых веществ и материалов и его профилактика. – М.: Химия, 1978. – 160 с.
17. Годжелло М.Г. Взрывы промышленных пылей и их предупреждение. – М.: Изд-во МКХ РСФСР, 1952. – 143 с.